

LbL multilayering 기술을 이용한 펄프섬유의 소수화 및 특성 구명

이성린* · 윤혜정

서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부

1. 서 론

Decher 등¹⁾에 의해 개발된 Layer-by-Layer(LbL) multilayering은 전하를 띠는 기질 위에 상반되는 전하의 고분자전해질을 정전기적 인력을 이용하여 다층흡착시키는 기술로 최근 이를 종이에 적용하여 종이의 물성을 향상과 그 기작에 대한 연구가 진행되고 있다.²⁻³⁾ 종이 강도의 향상 뿐 아니라 펄프 섬유에 새로운 기능을 부여하여 신 지종을 생산하는 것에 LbL 기술을 적용할 수 있다. Lvov 등⁴⁾은 고분자의 multilayer 사이에 안료를 첨가하여 종이의 광학적 성질의 개선을 보고하였지만 안료 자체를 LbL multilayering의 다층 흡착되는 물질로 이용한 것이 아니라 단지 layer 사이에 안료를 첨가하였다는 점에서 한계가 있다. 정전기적 인력만 있다면 이를 이용하여 이온성 물질을 펄프섬유에 흡착시켜 용이하게 기능을 부여할 수 있다. 최근 기능성 포장지에 대한 요구로 인해 기능성의 한 측면인 고도의 소수성에 대한 관심이 증대하고 있으며 이에 대한 다양한 연구가 시도되고 있다. 따라서 본 연구에서는 기존 사이징 원료로 저렴하게 이용되었던 로진을 이용하여 섬유에 소수성을 부여하고자 하였다. 로진을 이용한 펄프섬유의 소수화는 산성 조건에서 알룸을 이용하여 펄프섬유에 흡착시켜 이루어졌지만 제조되는 종이 산성이라는 문제로 인하여 현재는 대부분 AKD 또는 ASA를 이용하는 중성 사이징 시스템을 채택하고 있다. 그러나 사이징 처리는 액체의 흡수 속도를 지연시키지만 완전히 막지는 못하여 포장용지로 사용되기에는 한계가 있다. 본 연구에서는 LbL 기술을 이용하여 중성 혹은 알카리 상태에서 양이온성 poly allylamine hydrochloride (sigma aldrich, PAH)와 음이온성 검화로진을 펄프섬유에 흡착시킴으로써 경제적이면서도 더욱 소수성이 강화된 섬유를 제조하고자 하였다. PAH와 검화로진이 다층 흡착된 펄프섬유의 전기화학적 특성 및 수초지의 접촉각등 수분에 대한 저항성 및 강도를 평가하고, 흡착 특성을 구명하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1 공시 재료

공시 펄프로서 활엽수 표백크라프트펄프 (Hardwood Bleached Kraft Pulp, Hw-BKP)를 사용하였다. 펄프 섬유에 표면전위를 고분자 다층흡착을 통해 개질시키기 위한 고분자 전해질로 양이온성의 poly allylamine hydrochloride (PAH, Sigma Aldrich)를 사용하였다. PAH는 전해질의 pH에 따라 전하밀도가 변화하는 약 고분자 전해질로써 고분자 다층흡착 시 계의 pH를 조절하여 섬유에 흡착되는 고분자 전해질의 양을 조절을 통해 섬유의 표면전위를 조절할 수 있다. 펄프섬유의 소수화를 위해 음이온의 소수성 특성을 띤 검화로진 사이즈제를 사용하였다. PAH와 검화로진의 기본 물성은 Table 1과 같다. 염농도 조절과 pH 조절을 위해 NaCl, HCl, NaOH를 사용하였다.

Table 1. Characteristics of polyelectrolytes

		Charge density, meq/g	Molecular weight, g/mol
Cationic	PAH	+ 10.72 @ pH 7 + 7.34 @ pH 10	~ 56,000
Anionic	Saponified rosin	- 0.26	

2.2 실험 방법

2.2.1 지료 조성

Hw-BKP를 실험실용 Valley beater를 이용하여 30분간 해리한 후 400 메쉬 와이어가 장착된 Sweco 분급기를 이용하여 분급하였다. 미세분의 양에 의한 영향을 구명하기 위한 실험에서는 해리된 지료를 200에서 400 메쉬 사이의 크기를 갖는 미세섬유를 분급하여 사용하였다.

2.2.2 PAH와 검화로진을 이용한 LbL multilayering

1% 농도의 지료의 전기전도도를 NaCl을 이용하여 1200 $\mu\text{S}/\text{cm}$, pH를 NaOH를 이용하여 10으로 조절하였다. 음이온을 띠는 펄프섬유에 정전기적 인력을 이용한

LbL multilayering을 위해 양이온성의 PAH이 충분히 흡착될 수 있도록 과량인 전건 섬유 대비 0.2%를 투입하였다. 약 고분자전해질인 PAH는 pH에 따라 전하 밀도가 변화하며 이를 이용하면 펄프의 표면전위를 pH에 따라 조절이 가능하다. PAH 투입 후 LbL multilayering을 실시하였다. 흡착되지 못한 여분의 고분자전해질의 제거 및 흡착량 평가를 위해 필터링 후 여액을 채취하였고 탈이온수를 이용하여 5분간 2회의 세척을 실시하였다. 세척이 끝나면 pH 7, 전기전도도 125 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 맞춘 후 섬유의 표면전위를 측정하였다. 다시 pH 7, 전기전도도 1200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 으로 맞춘 후 음이온성의 검화로진을 전건 섬유 대비 3.0%를 투입하고 이전의 반응과 같은 방법으로 반복하여 다층흡착을 진행하였다. 한번 흡착반응을 시켰을 때를 1 layer로 명명하였고, 9회의 layer까지 평가하였다.

2.2.3 전기화학적 성질 평가

섬유의 표면전위를 슬러리 상태에서 측정할 수 있는 System zeta potential (SZP)를 이용하여 multilayering을 통해 변화된 섬유의 표면전위를 각 layer마다 측정하였다. 펄프 섬유에 흡착된 PAH와 검화로진의 양에 의한 수초지의 물리적 특성 및 화학적 특성을 평가하기 위해 Particle charge detector (PCD)를 이용하여 여액의 전하요구량을 측정하였다. 펄프섬유가 없는 상태에서 같은 양을 투입한 여과액의 전하요구량과 실제 반응 후 나온 여액의 전하요구량을 식 [1]을 이용하여 흡착량을 계산하였다.

$$\text{Adsorbed amount (mg/g)} = \frac{A-B}{A} \times \frac{\text{Amount of dosage}}{\text{Amount of pulp fiber}} \quad [1]$$

where, A : charge demand of the filtrate without pulp fiber,

B : charge demand of the filtrate.

2.2.4 수초지 제작

미처리 지료와 LbL multilayering된 지료의 1 layer부터 9 layer까지 각각 준비하여 평량 $100 \pm 3 \text{ g}/\text{m}^2$ 로 실험실용 사각 수초지기를 이용하여 수초 후 13 kg의 물을 이용하여 왕복 5회 쿠치하였다. $3.5 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 의 압력에서 5분간 압착 후 실린더 드라이를 이용하여 $80 \text{ cm}/\text{s}$, 120°C 의 조건에서 양면 건조하였다. 이 후 23°C , 상대습도 50%의 항온 항습실에서 24시간 조습 처리하였다.

2.2.5 수초지 사이즈도, 접촉각 및 물리적 특성 평가

(1) 접촉각

섬유표면의 젖음성의 변화를 TAPPI Test Methods T 558 om-97에 따라 Contact angle measuring system을 통하여 3 μL 의 물방울을 수초지의 윗면 (Top)과 아랫면 (Wire)표면에 맺히게 한 후 30초 동안의 접촉각 변화를 평가하였다.

(2) 물리적 특성

수초지의 인장, 인열 및 wet strength를 TAPPI Test Methods T 494 om-96, T 414 om-98, T 491 om-95에 따라 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 LbL multilayering된 수초지의 사이즈도, 접촉각 및 물리적 특성

(1) Layer 횟수에 따른 접촉각

Fig. 1은 layer 횟수에 따른 접촉각 및 검화로진의 흡착량을 보여주고 있다. 접촉각은 물방울을 떨어뜨린 후 30초가 지난 후의 값을 나타내었다. 검화로진으로 LbL multilayering된 종이의 표면의 접촉각은 Layer 횟수가 증가함에 따라 2 layer에서 90도를 나타냈으며 6 layer 이후 약 135도로 일정해졌다. 충분히 흡착되었다고 판단되는 9 layer에서의 접촉각 역시 약 135도로 섬유에의 본 연구에서 얻을 수 있는 접촉각의 최대값은 약 135도로 생각된다. 일반적으로 소수성 물질의 접촉각은 90도 이상이며, 요즘 self-cleaning과 anti-adhesive coating의 역할로 많은 관심을 받고 있는 superhydrophobic 표면은 접촉각 150도 이상으로 알려졌다. LbL multilayering을 통해 섬유의 소수화는 충분히 발현되었지만 종이표면의 superhydrophobic 성질을 얻기 위해선 Wenzel⁸⁾과 Cassie⁹⁾의 방정식에 의거하여 표면의 균일한 러프니스를 추가적으로 주어야 한다. Wire 면의 접촉각이 top 면보다 높은 것은 수초지 형성 시 상대적으로 비표면적이 높아 검화로진의 흡착이 많은 미세분 분포에 영향 받은 것으로 판단된다. Layering 횟수가 증가함에 따라 top과 wire 면의 접촉각 차이가 작아지는 것은 layering이 거듭됨에 따라 미세섬유와 장섬유에 균일하게 검화로진이 흡착되어 섬유가 충분히 소수화되

있음을 보여주는 것으로 판단된다. 4 layer 이후의 접촉각은 top과 wire 면의 차이가 있지만 거의 일정한 값을 보여주고 있다. 4 layer 즉, 검화로진의 섬유에의 흡착량이 약 40 mg/g 이상이면 섬유 표면을 충분히 덮는다고 판단된다.

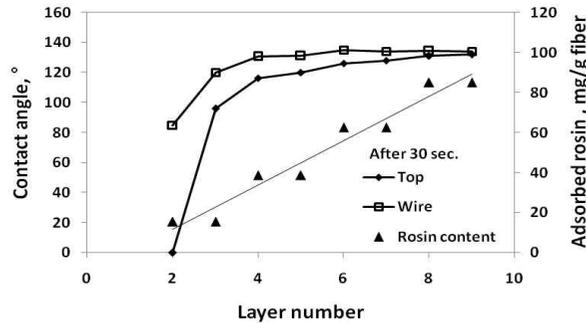


Fig. 1. Relationship between layer number and contact angle and adsorbed amount of rosin.

3.2 LbL multilayering에 따른 수초지의 물리적 특성

기존의 연구를 살펴보면 LbL multilayering을 통한 고분자다층에 의해 섬유간의 conformability와 젖음성이 증가되고 고분자간의 정전기적 인력으로 인해 수초지의 강도가 향상된다고 보고되었다.^{5,6)} 기존의 연구에서 사용된 고분자전해질은 위 두 가지 목적으로 사용되었지만 본 연구에서 사용된 검화로진은 소수성을 띠는 물질로 기존의 초지 방식대로 투입되었을 때 섬유간의 수소 결합을 방해하는 작용을 하며 일정량 이상이 흡착될 경우 강도가 떨어진다.⁷⁾ 최외각이 검화로진으로 이루어진 경우 이러한 특징은 나타났지만 (Fig. 2), layer를 거듭함에 따라 강도가 조금씩 향상됨을 알 수 있다. 하지만 같은 양의 검화로진이 흡착된 2, 3 layer와 4, 5 layer, 6, 7 layer, 8, 9 layer를 보면 최외각이 PAH로 이루어졌을 때 약 50%~110%의 강도향상을 보였다. 즉, 최외각에 PAH가 흡착되어 섬유가 양이온으로 하전되었을 때 본래 섬유가 띠고 있던 음전하 및 검화로진의 음전하와 정전기적 인력으로 결합하여 높은 강도 향상을 가져온 것으로 판단된다. 본래 섬유가 음전하를 띠고 검화로진이 최외각에 위치하게 되면 소수성 물질로 인한 강도 감소까지 가져와 강도의 향상이 conformability에 인해 미비한 것으로 판단된다. 적절한 로진 layer의 형성과 최외곽 layer에 적절한 고분자를 흡착시키는 LbL multilayering 기술을 이용할 경우 수초지의 소수성은 유지하면서도 강도가 우수한 종이를 제조할 수 있다고 판단되었다.

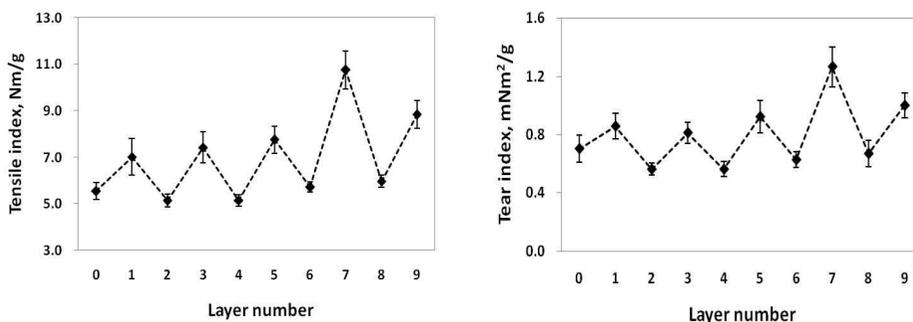


Fig. 2. Relationship between layer number and tensile (left) and tear index (right) by LbL multilayering.

4. 결론

양이온성 고분자 전해질과 과거 널리 이용되었던 로진 사이즈제를 이용하여 섬유에 layering을 실시함으로써 기존 연구에서 확인하였던 강도 향상 뿐만 아니라 소수성을 부여할 수 있었다. 섬유의 소수화를 굳이 많은 layer를 거치지 않고 4 layer 즉, 검화로진이 약 40 mg/g이 흡착되면 충분한 소수성을 얻을 수 있었다. 그리고 최외각의 전하를 양전하가 되게 layer 횟수를 조절함으로써 강도 향상 또한 이룰 수 있었다. 소수성을 띠는 검화로진 뿐만 아니라 다른 특성을 지닌 물질을 LbL multilayering에 활용한다면 다양한 특성을 갖는 종이를 개발할 수 있을 것으로 기대한다.

5. 사사

본 연구는 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국과학재단(한국연구재단)의 지원을 받아 수행된 연구임(No. R01-2007-000-10791-0).

6. 인용문헌

1. Decher, G., Hong, J. D., Schmitt, J., Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process. III : Consecutively alternating adsorption of anionic

- and cationic polyelectrolytes on charged surfaces, *Thin solid film* 210(1-2):831-835 (1992).
2. Wågberg, L., Forsberg, S., Johansson, A., Juntti, P., Engineering of fibre surface properties by application of the polyelectrolyte multilayer concept. Part I: Modification of paper strength, *NPPS* 28(7):222-228 (2002).
 3. Eriksson, M., Pettersson, G., Wågberg, L., Application of polymeric multilayers of starch onto fibres to enhance strength properties of paper, *NPPRJ* 20(3):270-276 (2005).
 4. Lvov, Y.M., Grozdits, G.A., Eadula, S., Zheng, Z. and Lu, Z, Layer-by-layer nanocoating of mill broken fibers for improved paper, *NPPRJ* 21(5):552-557 (2006).
 5. Torgnysdotter, A., Wågberg, L., Influence of electrostatic interactions on fibre/fibre joint and paper strength, *NPPRJ* 19(4):440-447 (2004).
 6. Fatehi, P., Xiao, H. N., The influence of charge density and molecular weight of cationic poly (vinyl alcohol) on paper properties, *NPPRJ* 23(3):285-291 (2008).
 7. 이학래, 이복진, 신동소, 임기표, 서영범, 원종명, 손창만, 2000, 제지과학, 광일문화사
 8. Wenzel, R.N, Resistance of solid surfaces to wetting by water, *Ind. Eng. Chem.* 28(8):988-994 (1936).
 9. Cassie, A.B.D., Baxter, S., Wettability of porous surfaces, *Trans. Faraday Soc.* 40:546-551 (1944).